

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

24.10.03

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年10月29日

RECEIVED
1 2 DEC 2003

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-315029

WIPO

[ST. 10/C]:

[JP2002-315029]

出 願 人
Applicant(s):

タイホー工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年11月27日





BEST AVAILABLE COPY



【書類名】

特許願

【整理番号】

T1P078

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G09F 13/20

C09K 11/06

【発明者】

【住所又は居所】

東京都文京区本郷二丁目35-16 コータス弓町40

2号

【氏名】

仲矢 忠雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市瀬谷区北新2-16

【氏名】

飛田 道昭

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県横浜市泉区和泉町5291 フォンテーヌAN

N 1 - 103

【氏名】

江藤 直伸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県綾瀬市深谷2228-1 レオパレスペアグレ

イス204

【氏名】

小寺 利広

【特許出願人】

【識別番号】 000108546

【氏名又は名称】 タイホー工業株式会社

【代表者】

小坂田 弘三

【代理人】

【識別番号】

100087594

【弁理士】

【氏名又は名称】

福村 直樹



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012069

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9722306

~~ _

【プルーフの要否】

要



【書類名】

明細書

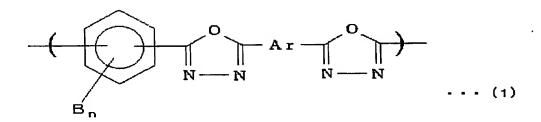
【発明の名称】

発光性ポリマー及び発光素子

【特許請求の範囲】

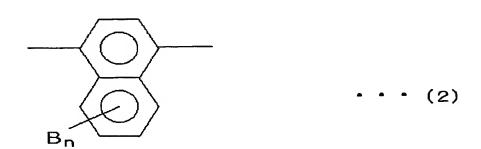
【請求項1】 式(1)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする 発光性ポリマー。

【化1】



(但し、式(1)において、Arは、式(2)~式(5)で示される基である。 Bは、 $-Y-Ar^1$ 、-Y-R又は水素原子を示す。また、Yは単結合又は-O -を示す。 Ar^1 は、式(6)で示される基である。Rはアルキル基である。R 個のBは同一であっても相違していてもよい。式(2)~式(5)で示される基におけるBが水素原子のときには式(1)における複数のBの少なくとも1つのBは $-Y-Ar^1$ 又は-Y-Rであり、式(1)におけるベンゼン核に結合するBが水素原子であるときには式(2)~式(5)で示される基における複数のBの少なくとも1つのBは $-Y-Ar^1$ 又は-Y-Rである。nは1~4の整数を示す。)

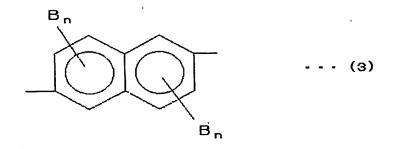
【化2】



(但し、式(2)において、Bは式(1)におけるのと同様の意味を示す。nは

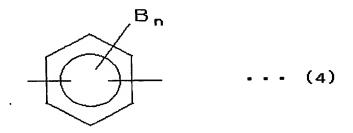


1~4の整数を示す。複数のBは同一であっても相違していてもよい。) 【化3】



(但し、式(3)において、Bは式(1)におけるのと同様の意味を示す。nは 1~3の整数を示す。一個のベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合するBと他方のベンゼン核に結合するBとは同一であっても相違していてもよい。)

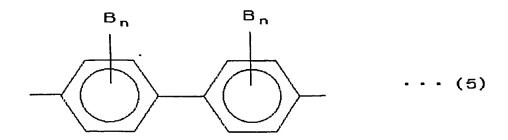
【化4】



(但し、式(4)において、Bは式(1)におけるのと同様の意味を示す。nは1~4の整数を示す。ベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相違していてもよい。)

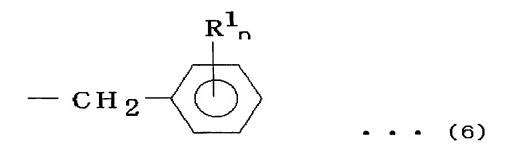


【化5】



(但し、式(5)において、Bは式(1)におけるのと同様の意味を示す。nは 1~4の整数を示す。一個のベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合するBと他方のベンゼン核に結合するBとは同一であっても相違していてもよい。)

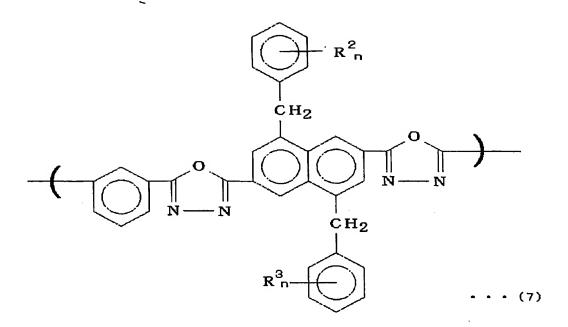
【化6】



(但し、式(6)において、 R^1 は水素原子又はアルキル基である。nは $1\sim5$ の整数を示す。)

【請求項2】 式(7)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする 発光性ポリマー。





(但し、式(7)において、R 2 及びR 3 はアルキル基である。n は 1 ~ 5 の整数を示す。一つのベンゼン核に結合するR 2 又はR 3 は同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合するR 2 又はR 3 は、他方のベンゼン核に結合するR 2 又はR 3 と同一であっても相違していてもよい。)

【請求項3】 式(8)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする 発光性ポリマー。

【化8】

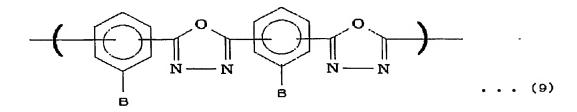
(但し、式(8)において、Bは前記式(1)におけるBと同様であり、式(8)における3個のBの少なくとも1つが、-Y-A r 1 、Yは-Y-Rである。



この Ar^1 及びRは式(1)におけるのと同様である。)

【請求項4】 式(9)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする 発光性ポリマー。

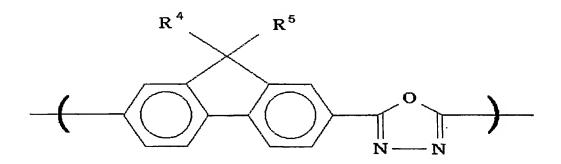
【化9】



(但し、式 (9) において、Bは式 (1) におけるのと同様であり、2個のBの少なくとも1つのBは、 $-Y-Ar^1$ 、又は-Y-Rである。)

【請求項5】 式(10)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー。

【化10】



· · · (10)

(但し、式(10) において、R 4 及びR 5 は、アルキル基を示し、互いに同一であっても相違していてもよい。)

【請求項6】 前記請求項1~5に記載の発光性ポリマーのフィルムを一対の電極間に備えて成ることを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】



この発明は、発光性ポリマー及び発光素子に関し、詳しくは、フィルム又はシートに容易に成形することができ、発光素子に容易に組み込むことができ、高輝度で発光可能な発光素子を与えることのできる発光性ポリマー及びそのような発光性ポリマーを用いて容易に製造することができ、かつ高輝度で発光可能な発光素子に関する。

[0002]

【従来の技術】

従来、オキサジアゾールを主鎖中に有するポリマーとしてポリオキサジアゾールが知られている(非特許文献1)。

[0003]

【非特許文献1】

井本 稔編集、「一新しい合成化学4- 新しい合成樹脂」共立出版、 昭和39年10月1日初版発行、p. 219

このポリオキサジアゾールは、式(11)で示され、耐熱合成繊維として知られている。

[0004]

【化11】

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & & \\ \hline & & & & \\ N-N & & & \\ \hline \end{array}$$

[0005]

しかしながら、上記文献には、このポリオキサジアゾールは通電等のエネルギーの印加により発光するとの記載がない。

[0006]

一方、エネルギーの付与により高輝度で発光する発光物質が開発されるとすれば、そのような発光物質は有機ELパネル等のディスプレイに応用可能である(非特許文献2)。



[0007]

【非特許文献2】

「特集 [LCD (ディスプレイ)] 」NIKKEI MICRODEVICES、2001年 5月号、p. 93-102

しかしながら、高分子の発光物質はまだ未開発である。高分子の発光物質即ち発光性ポリマーが開発されるとすると、低分子の発光化合物を有機EL素子に組み込む場合のように、低分子の発光化合物を蒸着する蒸着操作、低分子の発光化合物を溶媒に溶解してこれを電極基板に流延し、ついで溶媒を除去する操作、又は低分子の発光化合物をポリマー中に分散させてなるポリマー組成物を電極基板上にフィルム状に積層する操作等が不要になるという工業的メリットが期待される。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、フィルム又はシートに容易に成形することができ、発光素子に容易に組み込むことができる発光性ポリマー及びそのような発光性ポリマーを用いて容易に製造することができる発光素子を提供することを、目的とする。

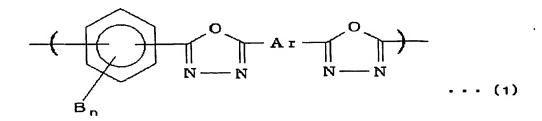
[0009]

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、式(1)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマーである。

[0010]

【化12】



[0011]

(但し、式(1)において、Arは、式(2)~式(5)で示される基である。



Bは、 $-Y-Ar^1$ 、-Y-R又は水素原子を示す。また、Yは単結合又は-O-Eです。 Ar^1 は、式(6)で示される基である。Rはアルキル基である。 R個のBは同一であっても相違していてもよい。式(2)~式(5)で示される基におけるBが水素原子のときには式(1)における複数のBの少なくとも1つのBは $-Y-Ar^1$ 又は-Y-Rであり、式(1)におけるベンゼン核に結合するBが水素原子であるときには式(2)~式(5)で示される基における複数のBの少なくとも1つのBは $-Y-Ar^1$ 又は-Y-Rである。 nは1~4の整数を示す。)

[0012]

【化13】

$$\frac{1}{B_n}$$
 (2)

[0013]

(但し、式 (2) において、Bは式 (1) におけるのと同様の意味を示す。 n は $1\sim 4$ の整数を示す。複数のBは同一であっても相違していてもよい。)

[0014]

【化14】

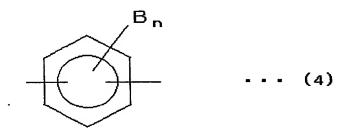


[0015]

(但し、式(3)において、Bは式(1)におけるのと同様の意味を示す。nは 1~3の整数を示す。一個のベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相 違していてもよい。一方のベンゼン核に結合するBと他方のベンゼン核に結合するBとは同一であっても相違していてもよい。)

[0016]

【化15】

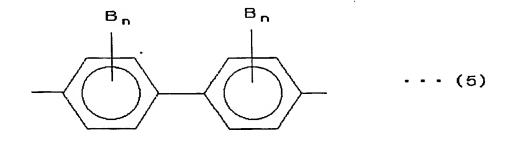


[0017]

(但し、式(4)において、Bは式(1)におけるのと同様の意味を示す。nは1~4の整数を示す。ベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相違していてもよい。)

[0018]

【化16】



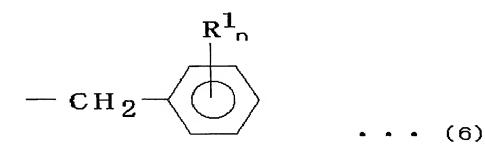


[0019]

(但し、式(5)において、Bは式(1)におけるのと同様の意味を示す。nは 1~4の整数を示す。一個のベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合するBと他方のベンゼン核に結合するBとは同一であっても相違していてもよい。)

[0020]

【化17】



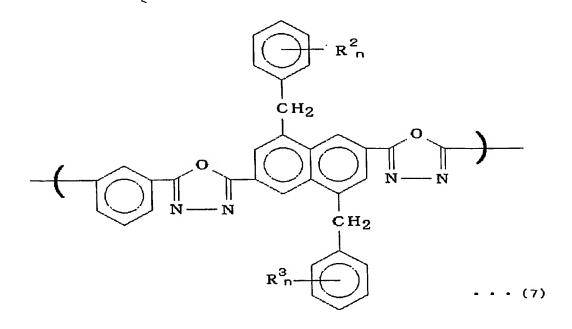
[0021]

(但し、式 (6) において、 R^1 は水素原子又はアルキル基である。n は $1\sim5$ の整数を示す。)

前記発光性ポリマーの好適例は、式(7)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマーであり、

[0022]





[0023]

(但し、式 (7) において、R 2 及びR 3 はアルキル基である。nは1~5の整数を示す。一つのベンゼン核に結合するR 2 又はR 3 は同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合するR 2 又はR 3 は、他方のベンゼン核に結合するR 2 又はR 3 と同一であっても相違していてもよい。)

前記発光性ポリマーの好適例は、式(8)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマーであり、

[0024]

【化19】



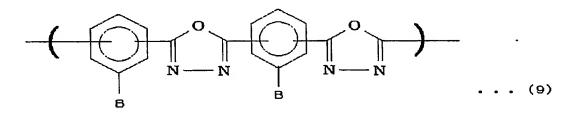
[0025]

(但し、式(8) において、Bは前記式(1) におけるBと同様であり、式(8) における3個のBの少なくとも1つが、 $-Y-Ar^1$ 、又は-Y-Rである。 この Ar^1 及びRは式(1) におけるのと同様である。)

前記発光性ポリマーの好適例は、式(9)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマーであり、

[0026]

【化20】



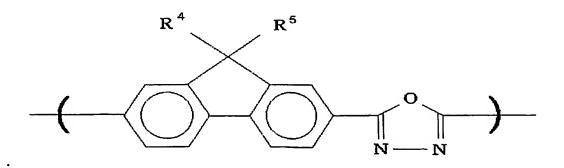
[0027]

(但し、式(9) において、Bは式(1) におけるのと同様であり、2個のBの 少なくとも1つのBは、-Y-A r 1、Yは-Y-Rである。)

前記課題を解決するための他の手段は、式(10)で示される繰り返し単位を 有することを特徴とする発光性ポリマーであり、

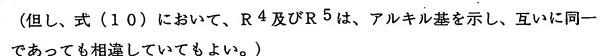
[0028]

【化21】



- - - (10)

[0029]



前記課題を解決するための他の手段は、前記(1)~(5)に記載の発光性ポリマーのフィルムを一対の電極間に備えて成ることを特徴とする発光素子である

[0030]

【発明の実施の形態】

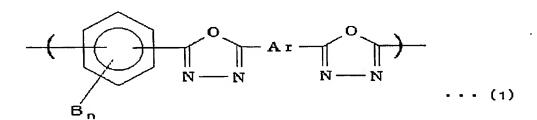
この発明に係る発光性ポリマーは、その主鎖中にオキサジアゾール環と置換基を結合する芳香族基とを有する。芳香族基に置換基を有することにより、この発光性ポリマーは、可撓性を有するに至り、フィルム形成が可能になる。また、芳香族基に置換する置換基により、高分子全体の発光強度が増強される。

[0031]

このような特性を有するこの発明の発光性ポリマーは、式(1)で示される繰り返し単位を有する。

[0032]

【化22】.



[0033]

前記式 (1) におけるArは式 (2) \sim 式 (5) で示される芳香族基である。

[0034]

【化23】

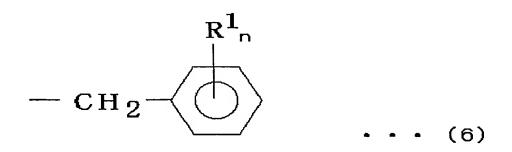


[0035]

式(2)において、Bは、 $-Y-Ar^1$ 、-Y-R又は水素原子を示す。また、Yは単結合又は-O-を示す。 Ar^1 は、式(6)で示される基である。Rはアルキル基である。

[0036]

【化24】



[0037]

式(6)において、 R^1 は水素原子又はアルキル基である。 R^1 がアルキル基であるとき、そのアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。 R^1 として好ましいアルキル基は、炭素数が1-5の低級アルキル基である。

[0038]

式 (6) において、 R^1 がベンゼン核に結合する数としてのnは $1\sim5$ である



。ベンゼン核に結合する複数のRlは、同一であっても相違していてもよい。

[0039]

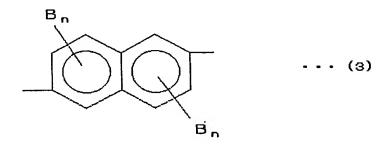
式(6)で示される好ましい基としては、パラ位に炭素数1~5の低級アルキル基が置換する置換ベンジル基である。

[0040]

式 (2) において、Rで示されるアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-ブチル基、 t-ブチル基等を挙げることができる。Rとして好ましいアルキル基は、炭素数が $1\sim100$ 低級アルキル基である。

[0041]

【化25】



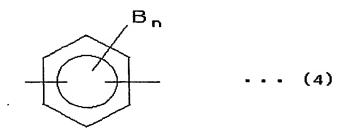
[0042]

前記式(1)におけるAro一態様を示す式(3)において、Bは、式(2)におけるのと同様である。式(3)で示されるナフタレン環におけるベンゼン核に結合するBの数を示すnは、 $1\sim3$ である。ナフタレン環に結合する複数のBは同一であっても相違していてもよい。またナフタレン環における一方のベンゼン環に結合するBと他方のベンゼン環に結合するBとは、同一であっても相違していてもよい。Bの好ましい結合位置は、ナフタレン環における2位及び5位である。

[0043]



【化26】

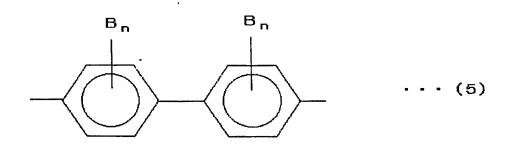


[0044]

前記式(1)におけるAro一態様を示す式(4)において、Bは式(2)におけるのと同様である。式(4)におけるnは、 $1\sim4$ の整数である。ベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相違していてもよい。

[0045]

【化27】



[0046]

前記式(1)におけるArの一態様を示す式(5)において、Bは式(2)におけるのと同様である。式(5)におけるnは、1~4の整数である。ビフェニル構造におけるベンゼン核に結合する複数のBは同一であっても相違していてもよい。ビフェニル構造における一方のベンゼン核に結合するBと他方のベンゼン核に結合するBとは、同一であっても相違していてもよい。



[0047]

式(1)におけるベンゼン核に結合するBは、式(2)におけるBと同様である。式(1)におけるBの結合数を示すnは、 $1\sim4$ の整数である。

[0048]

前記式(1)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーの中でも好ましい発光性ポリマーは、式(7)~(9)で示される繰り返し単位を有する。

[0049]

【化28】

[0050]

式 (7) において、 R^2 及び R^3 はアルキル基である。nは $1\sim5$ の整数を示す。一つのベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 は同一であっても相違していてもよい。一方のベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 は、他方のベンゼン核に結合する R^2 又は R^3 と同一であっても相違していてもよい。

[0051]

 R^2 又は R^3 で示されるアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-ブチル基、t-ブチル基基等を挙げることができ、好ましいアルキル基は、炭素数が $1\sim5$ の低級アルキ



ル基である。

[0052]

式(7)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーにおいては、オキサジアゾール構造とそのオキサジアゾール構造に隣接するナフタレン環とがそれらの二重結合が共役すること、超共役するメチレン基を介してナフタレン環にベンゼン環が結合していることとにより、 π 電子の励起状態と基底状態とにおけるエネルギー差が例えば青色発光可能な値に調整される。また、ベンゼン核に R^2 又は R^3 で示されるアルキル基が結合しているので、式(7)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーは、フィルム形成可能になる。

[0053]

【化29】

$$\begin{array}{c|c}
B \\
O \\
N \\
N \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
N \\
N \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
N \\
N \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
N \\
N \\
N
\end{array}$$

[0054]

式 (8) において、3 個のBそれぞれは、式 (2) におけるBと同様の意味を示す。式 (8) で示される繰り返し単位中のベンゼン核に結合するB及びナフタレン環に結合するBの何れかは、-Y-A r 1 、又は-Y-Rである。

[0055]

この式(8)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーは、式(7)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーと同様に、ベンゼン核、オキサジアゾール構造及びナフタレン環という剛直な主鎖構造にフレキシブルなアルキル基が結合することにより、フィルム形成能を獲得する。しかも、ベンゼン核、オキサジアゾール構造及びナフタレン環における二重結合が超共役すること、ナフタレン環又はベンゼン核に、超共役可能なメチレン基を介してベンゼン環が結合



することとによって、理由は明確ではないが、青色発光可能なπ電子状態が実現され、しかも発光性ポリマーの発光強度が増大される。

[0056]

式(8)で示される繰り返し単位の中でも好ましいのは、式(12)で示される繰り返し単位、及び式(13)で示される繰り返し単位である。

[0057]

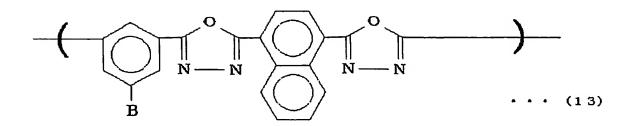
【化30】

[0058]

式(12)において、 R^1 及びnは、式(6)における R^1 及びnと同様の意味を有する。式(12)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーは、ナフタレン核に超共役するメチレン基を介してベンゼン核が結合しているので、部主鎖中のベンゼン核及びオキサジアゾール構造における π 電子とメチレン基を介して結合する側鎖部分のベンゼン核における π 電子とが共通する電子雲として広がり、これによって発光強度が増大される。さらに、側鎖における R^1 が、この繰り返し単位を有する発光性ポリマーにフィルム形成能を与える。

[0059]





[0060]

式(13)において、Bは、式(2)におけるBと同様の意味を示す。

[0061]

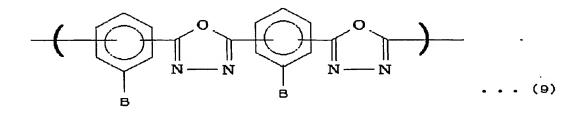
式(13)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーは、その側鎖としてBを有するので、フィルム形成能がある。また主鎖中のベンゼン核及びオキサジアゾール構造に含まれているπ電子により、発光性を有する。

[0062]

式(1)で示される繰り返し単位に含まれる好適な繰り返し単位の一つは、式(9)で示される。

[0063]

【化32】



[0064]

式(9)において、Bは、前記式(1)におけるBと同様の意味を示す。一方のベンゼン核に結合するBは、他方のベンゼン核に結合するBと同一であっても相違していてもよい。

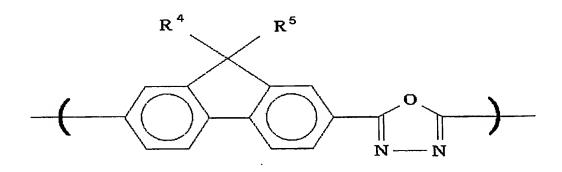
[0065]



この発明の他の発光性ポリマーは、式(10)で示される繰り返し単位を有する。式(10)で示される繰り返し単位は、式(1)で示される繰り返し単位に含まれない。

[0066]

【化33】



- - (10)

[0067]

式(10)において、 R^4 及び R^5 はアルキル基を示し、互いに同一であっても相違していてもよい。 R^4 及び R^5 で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができ、好ましいアルキル基は、炭素数が $1\sim10$ の低級アルキル基である。

[0068]

式(10)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーにおいては、フルオレセイン骨格とオキサジアゾール構造とにおいて π 電子が共役しているので、発光性を具備する。また、 R^4 及び R^5 が結合するので、発光性ポリマーはフィルム形成能を有する。

[0069]

式 (1) 又は (10) で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーの分子量は、少なくとも 8000 であり、好ましくは少なくとも 10 、000 であり、特に 10 、000 ~ 1 、000 、00 である。

[0070]



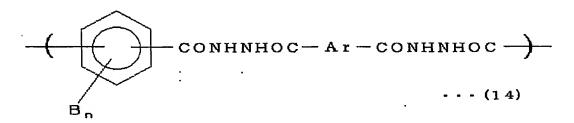
式(1)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーは、次のようにして 製造することができる。

[0071]

式(1)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーは、式(14)で示される繰り返し単位を有するポリマーを、窒素ガス等の不活性雰囲気下に、例えばポリリン酸等の存在下で、又はトリクロロオキシリン(POC13)の存在下で、加熱することにより、得ることができる。加熱温度は、通常、その溶媒の沸点(常圧下)以下の適宜の温度である。

[0072]

【化34】



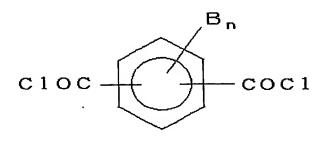
[0073]

式(14)で示される繰り返し単位を有するポリマーは、式(15)で示される酸クロライド等の酸ハライドと式(16)で示されるカルボヒドラジン化合物とを、窒素ガス等の不活性雰囲気下に、テトラヒドラフラン(THF)、ジメチル酢酸エステル(DMAc)等の溶媒中で、ピリジン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン等の脱ハロゲン化水素剤の存在下で、反応させてハロゲン化水素を脱離することにより、得ることができる。

[0074]



【化35】



... (15)

[0075]

式 (15) において、B及びnは前記と同様の意味を示す。

[0076]

【化36】

 $NH_2NH-OC--Ar-CO-NHNH_2$

... (16)

[0077]

式(16)で示されるカルボヒドラジン化合物は、式(17)で示される酸クロライド等の酸ハライドとヒドラジンとを、窒素ガス等の不活性雰囲気中で、THF、DMAc等の溶媒中で、前記した脱ハロゲン化水素剤の存在下に、最高120 で程度までの適宜の高温度に加熱して反応させることにより、得ることができる。

[0078]



C 1 - O C - A r - C O - C 1

... (17)

[0079]

式(17)で示される酸クロライドにおけるAr中の置換基Bが、一〇一Ar ¹又は一〇一R(Ar ¹及びRは、前記と同様の意味を示す。)である場合、一〇一Ar ¹又は一〇一Rの導入は、ウィリアムソン(Williamson)合成により容易に行うことができる。ウィリアムソン合成は、アルコラート(R'〇Y(但し、R'はアルキル基又は芳香族基であ、Yはナトリウム等のアルカリ金属である。))とハロゲン化アルキル(R''〇X(但し、R''はアルキル基又は芳香族基であり、Xはハロゲン原子である。)とを反応させてR'一〇一R''型の混合エーテルを合成する周知の方法である(石川清一、表美守著、「有機化学要論」昭和52年2月25日六訂第8刷発行、培風館発行、p183)。Williamson合成自体はよく知られた反応であるから、エーテル結合を有するBを置換する式(17)で示される酸クロライドを合成するための反応条件(雰囲気、溶媒の種類、反応温度、反応時間等)については、その詳細な説明を省略する。

[0080]

式(17)で示される酸クロライドにおけるAr中の置換基Bが、-Ar 1 又は-Rである場合、芳香族基への-Ar 1 又は-Rの導入は、亜鉛等の金属触媒の存在下に、不活性雰囲気下に、ベンゼン環、ナフタレン環にX-Ar 1 又はX-R (但し、Xはハロゲン原子である。)を反応させることにより、容易におこなうことができる。したがって、その詳細な説明を省略する。

[0081]

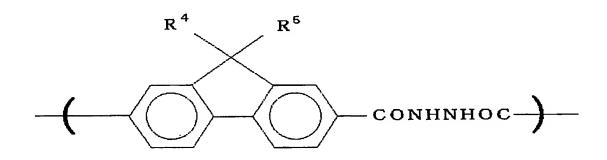
式(10)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーも、基本的には式



(1)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーと同様にして製造することができる。すなわち、式 (18)で示される繰り返し単位を有するポリマーを、窒素ガス等の不活性雰囲気下に、例えばポリリン酸等の存在下で、又はトリクロロオキシリン (POCl3)の存在下で、加熱することにより、得ることができる。

[0082]

【化38】



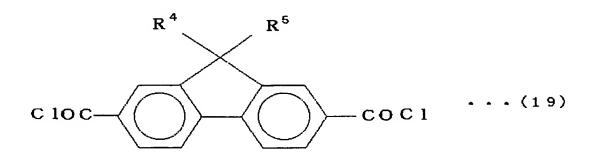
- - (18)

[0083]

式 (18) において、R 4 及びR 5 は前記と同様の意味を示す。式 (18) で示す繰り返し単位を有するポリマーは、式 (19) で示される酸クロライド等の酸ハライドと式 (20) で示されるカルボヒドラジン化合物とを、ピリジン等の脱ハロゲンン化剤の存在下に、テトラヒドロフラン等の溶媒中で、60 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ で沸点以下の温度に加熱して反応させることにより製造されることができる。

[0084]



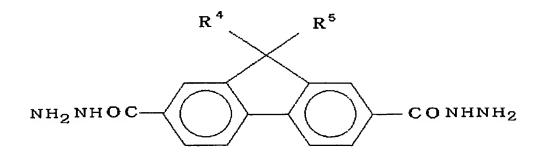


[0085]

式(19)において、R⁴及びR⁵は前記と同様の意味を示す。この式(19)で示される酸クロライドは、対応するカルボン酸化合物と塩化チオニルとの反応により、容易に製造することができる。カルボン酸を塩化チオニルにより酸塩化物にする反応は、よく知られているところである。

[0086]

【化40】



. . . (20)

[0087]

式 (20) において、 R^4 及び R^5 は前記と同様の意味を示す。

[0088]

式(20)で示されるカルボヒドラジン化合物は、式(19)で示される酸クロライド等の酸ハライドとヒドラジンとをピリジン等の脱ハロゲンン化剤の存在



下に、テトラヒドロフラン等の溶媒中で、60℃~溶媒の沸点以下の温度に加熱 して反応させることにより製造されることができる。

[0089]

以上のようにして製造されることのできる式(1)、式(7)~(10)で示される繰り返し単位を有する発光性ポリマーは、フィルムに形成することができる。この発光性ポリマーのフィルムを一対の電極間に介装することにより、発光素子が製造される。

[0090]

図1は、一層型有機EL素子でもある発光素子の断面構造を示す説明図である。図1に示されるように、この発光素子Aは、透明電極2を形成した基板1上に、この発明に係る発光性ポリマーから成るフィルムである発光層3及び電極層4をこの順に積層して成る。

[0091]

図1に示される発光素子は、その発光層3としてこの発明に係る発光性ポリマーのフィルムを有していると、透明電極2及び電極層4に電流を通電すると、発光性ポリマーの化学構造に応じた色に発光する。また、発光は、前記透明電極2と前記電極層4との間に電界が印加されると、電極層4側から電子が注入され、透明電極2から正孔が注入され、更に電子が発光層3において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

[0092]

図1に示される発光素子Aは、その全体形状を大面積の平面形状にすると、例えば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面発光素子、及び大面積天井面発光素子等の面状発光照明装置とすることができる。つまり、この発光素子は、従来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代えて面光源として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁面、天井面、あるいは床面をこの発光素子により面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この発光素子Aをコンピュータにおける表示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライト



に使用することができる。その他、この発光素子Aは、直接照明、間接照明等の様々の光源として使用されることができ、また、夜間に発光させることができて視認性が良好である広告装置、道路標識装置、及び発光掲示板等の光源に使用されることもできる。しかも、この発光素子Aは、発光性ポリマーを発光層に有するので、発光寿命が長い。したがって、この発光素子Aにより発光が長寿命である光源とすることができる。

[0093]

また、この発光素子Aを、筒状に形成された基板1と、その基板1の内面側に透明電極2、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる管状発光体とすることができる。この発光素子Aは、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができる。

[0094]

基板1としては、透明電極2をその表面に形成することができる限り、公知の 基板を採用することができる。この基板1として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加 工してなる金属板等を挙げることができる。

[0095]

発光層3は、フィルム状乃至シート状に形成されたこの発明に係る発光性ポリマーを用いて構成することができる。

[0096]

発光層3の厚みは、通常30~500nm、好ましくは100~300nmである。発光性ポリマーのフィルム乃至シートの厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、その厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、また、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。

[0097]

発光性ポリマーのフィルム乃至シートは、前記発光性ポリマーを適宜の溶媒に 溶解してなる溶液を用いて、塗布法例えばスピンキャスト法、コート法、及びディップ法等により形成することができる。また、発光性ポリマーの粉末を電極間



挟んで溶融圧着することにより、発光層3を形成することもできる。

[0098]

前記電極層 4 は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。好適な電極層 4 はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層 4 は、例えば基板 1 の上に形成された前記発光層 3 を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

[0099]

塗布法及び蒸着法のいずれを採用して発光層を形成するにしても、電極層と発 光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

[0100]

前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4,4'ービスカルバゾールビフェニル(CzーTPD)を挙げることができる。また、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばmーMTDATA(4,4',4'ートリス(3ーメチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、発光素子である有機EL素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

[0101]

次にこの発明に係る発光素子の第2の例を図に示す。図2は多層型有機EL素 子である発光素子の断面を示す説明図である。

[0102]

図2に示すように、この発光素子Bは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3a,3b、電子輸送層6及び電極層4をこの順に積層してなる。



[0103]

基板1、透明電極2、及び電極層4については、図1に示された発光素子Aにおけるのと、同様である。

[0104]

図2に示される発光素子Bにおける発光層は発光層3a及び発光層3bよりなり、発光層3aは発光化合物を蒸着してなる蒸着膜である。発光層3bは、DP VBi層である。このDPVBi層は、ホスト材料的な機能を有する層である。

[0105]

前記ホール輸送層 5 に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N, ージフェニルーN, N, ージ (mートリル) ーベンジジン (TPD)、及び α -NPD等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 π 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる

[0106]

前記電子輸送層 6 に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質としては、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、並びに2,5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げることができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体(Alq3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体(Bebq2)等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

[0107]

図2における発光素子Bでは、電子輸送層6はAlq3を含有する。

[0108]

各層の厚みは、従来から公知の多層型有機EL素子におけるのと同様である。

[0109]

図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様に作用し、発 光する。したがって、図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子A



と同様の用途を有する。

[0110]

図3に、この発明に係る発光素子の第3の例を示す。図3は、多層型有機EL 素子である発光素子の断面を示す説明図である。

[0111]

図3に示される発光素子Cは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5 、発光層3、電子輸送層8及び電極層4をこの順に積層してなる。

[0112]

この図3に示す発光素子Cは前記発光素子Bと同様である。

[0113]

図4に発光素子の他の例を示す。この図4に示す発光素子Dは、基板1、電極2、ホール輸送層5、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる。

[0114]

図4に発光素子の他の例を示す。この図4に示す発光素子Dは、基板1、電極2、ホール輸送層5、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる。

[0115]

前記図1~4に示される発光素子の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明に係る発光性ポリマーで形成された電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機低分子発光素子(例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子)、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における発光性ポリマーと電子輸送性物質とを用いて形成された電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子(例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る発光性ポリマー及びホスト色素とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子)、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明に係る発光性ポリマー含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。



[0116]

また、前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されていてもよく、特に、ルブレンとAlq3とが含有されていてもよい。

[0117]

この発明に係る発光性ポリマーを利用した発光素子は、例えば一般に直流駆動型の有機EL素子として使用することができ、また、パルス駆動型の有機EL素子としても使用することができる。

[0118]

【実施例】

(実施例1)

以下の反応式1に従って、以下の手順で(b)で示す酸クロライド及び(c)で示すカルボヒドラジン化合物を合成した。

[0119]

【化41】

[0120]



シクロヘキサノン300m1に、5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル<math>25g、4-イソプロピルベンジルクロリド<math>40.1g及び炭酸カリウム98.6gを加え、得られる混合物を攪拌しながら160で13時間還流し、その後に放冷し、水600m1とジエチルエーテル500m1とを加えて油層と水層とに分離して油層を取り出した。

[0121]

この油層を洗浄するため15%水酸化ナトリウム水溶液250mlを加えて中和し、液液分離して油層を取り出した。この油層を水洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、油層中の水分を除去してから、濾過した。

[0122]

次に、濾過液から溶媒をエバポレータで溜去した後にさらに真空ポンプで減圧 するとともに100℃で2時間乾燥し、その後、石油エーテル70mlに溶解させ、加熱後、放冷し、再結晶した。

[0123]

この再結晶物を乾燥し、14.8g(収率34.9%)の化合物(a)を得た。この化合物は、図5に示されるNMRチャートにより同定された。

[0124]

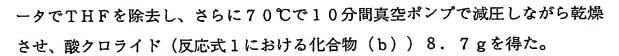
1, 4-ジオキサン $60\,\mathrm{m}$ 1に、化合物(a) $10\,\mathrm{g}$ と $40\,\mathrm{%}$ 水酸化ナトリウム水溶液 $20\,\mathrm{m}$ 1とを加え、得られた混合物を攪拌しながら $110\,\mathrm{C}$ で3時間還流した。

[0125]

反応液を氷冷した後に、この反応液を塩酸でpH3にし、この塩酸酸性反応液を濾過して固形分を取り出した。この固形分を水洗浄し、さらに、エチルエーテル洗浄した後、乾燥し、8.20gの固形物を得た。

[0126]

1,4-ジオキサン50mlに、前記固形物8.2gと塩化チオニル38.1m lとを加え、この溶液を攪拌しながら110℃で3.5時間還流した。放冷後、 1,4-ジオキサンと塩化チオニルとを減圧蒸留により除去してから、テトラヒド ロフラン(以下、THFと記す。)100mlを加え、濾過した後に、エバポレ



[0127]

この酸クロライド(b)は、図6に示されるNMRチャート及び図7に示されるIRチャートにより同定された。

[0128]

ピリジン1.76gと無水ヒドラジン10gとTHF50mlと前記酸クロライド(b)3.9gと混合し、得られた混合液を室温にしてから、50℃で24時間加熱撹拌を行った。放冷後に、反応生成液を氷水中に投入して固形分を析出させ、濾過し、固形分を水洗浄し、さらに、メタノール洗浄した後、乾燥させ、肌色の固体1.1gを得た。

[0129]

この化合物は、図8に示されるNMRチャート及び図9に示されるIRチャートにより、式(c)の構造を有すると同定された。

[0130]

以下の反応式 2 に示すように、以下の手順に従って、酸クロライド(b)とこれと等モルのカルボヒドラジン化合物(c)とをトリス(ジメチルアミノ)ホスフィンの存在下に $0\sim15$ で反応させて繰り返し単位(d)で示すポリマー1.44 gを得た。

[0131]



【化42】

反応式 2

[0132]

この繰り返し単位(d)で示されるポリマー1gを、ポリリン酸中で120℃で3.5時間加熱して脱水反応させた。反応終了後、反応生成液を氷水に投入し、ヌッチェで濾過し、得られた固形物を真空乾燥してポリマー(e)を0.47g得た。このポリマー(e)は、図10に示されるIRチャートにより、同定された。

[0133]

(実施例2)

以下の反応式 3 に従って、以下の手順で(c 1)で示すカルボヒドラジン化合物を合成した。

[0134]



[0135]

シクロヘキサノン300m1に、5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル25g、ヘキシルアイオダイド50g及び炭酸カリウム80gを加え、得られる混合物を攪拌しながら160で13時間還流し、その後に放冷し、水600m1とジェチルエーテル500m1とを加えて油層と水層とに分離して油層を取り出した

[0136]

この油層を洗浄するため15%水酸化ナトリウム水溶液250mlを加えて中和し、液液分離して油層を取り出した。この油層を水洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過した。

[0137]

次に、濾過液を100℃で2時間蒸留し、放冷後、石油エーテル70mlに溶解させ、加熱後、放冷し、再結晶した。この再結晶物を乾燥し、化合物(a1)を得た。

[0138]

1, 4-ジオキサン60mlに、化合物(a1)10gと50重量%水酸化カ



リウム水溶液20mlとを加え、得られた混合物を攪拌しながら110℃で3時間還流した。

[0139]

[0140]

ピリジン3.0gと無水ヒドラジン10gとの混合物に、THF50mlと前記酸クロライド(b1)4.6gとの混合物を、氷冷しつつ撹拌下に滴下し、得られた混合液を室温にしてから、50で10分間加熱した後、濾過し、固形分を水洗浄し、さらに、メタノール洗浄した後、乾燥させ、肌色の固体であるカルボヒドラジン化合物(c1) 2.9gを得た。

[0141]

以下の反応式4に示すように、以下の手順に従って、フェニルー1,4ージカルボクロリドとこれと等モルのカルボヒドラジン化合物 (c1)とをピリジンの存在下に加熱反応させて繰り返し単位 (d1)で示すポリマーを得た。繰り返し単位 (d1)を有するポリマーのIRチャートを図11に示した。

[0142]



【化44】

反応式 4

[0143]

この繰り返し単位(d 1)で示されるポリマー1 gとポリリン酸2 5 gとを混合して120 $\mathbb C$ で2時間加熱して脱水反応させた。反応終了後、反応生成液を氷水に投入し、ヌッチェで濾過し、得られた固形物を真空乾燥してポリマー(e 1)を0.1 g得た。このポリマー(e 1)は、図12に示されるIRチャートにより、同定された。

[0144]

(実施例3)

以下の反応式5に従って、以下の手順で (e2) で示す繰り返し単位を有する

ポリマーを合成する。

[0145]



【化45】

[0146]



N, N-ジメチルアセトアミド (以下、DMACと記す。) 40m1とナフタレンー1, 4-ジカルボヒドラジド2. 7gと前記実施例1で合成された酸クロライド (c) 3. 9gとを加えて得た混合物を氷冷しながら、窒素ガス雰囲気下において、この混合物に、DMAC 40m1 にヘキサメチルリン酸トリアミド ([(CH3)2N]3PO)1. 99gを加えた溶液を滴下した。その後、20%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、濾過し、固形分を水洗浄し、さらに、メタノール洗浄した後、乾燥させ、式 (d2)で示す繰り返し単位を有するポリマーである黄土色の粉末2. 68gを得た。

[0147]

この繰り返し単位(d 2)で示されるポリマーを、ポリリン酸の存在下に、6 $0\sim130$ に加熱して脱水反応させると、容易に(e 2)で示すポリマーを得ることができる。

[0148]

(実施例4)

以下の反応式6に従って、以下の手順で(e3)で示す繰り返し単位を有するポリマーを合成した。

[0149]

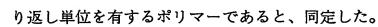


【化46】

(e3)

[0150]

DMAC20mlと二塩化1,4ーナフタロイル(酸クロライド)0.86g と前記実施例2におけるカルボヒドラジド化合物(c1)1gとヘキサメチルリン酸トリアミド([(CH3)2N]3PO)0.6gとを混合した。その後、20%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、濾過し、固形分を水洗浄し、さらに、メタノール洗浄した後、乾燥させて粉末0.5gを得た。この粉末は、図14に示すIRチャート及び図15に示すNMRチャートから式(d3)で示す繰



[0151]

この繰り返し単位(d 3)で示されるポリマー0. 4 gを、ポリリン酸20 g の存在下に、110 $^{\circ}$ に 6 時間加熱して脱水反応させた。反応終了後、反応生成液を氷水に投入し、ヌッチェで濾過し、得られた固形物を真空乾燥してポリマー (e 3) を 0. 1 g 得た。このポリマー (e 3) は、図1622 に示されるNIRチャート及び図23 に示されるMRスペクトルチャートにより、同定された。

[0152]

(実施例5)

以下の反応式9に従って、以下の手順で(e6)で示す繰り返し単位を有するポリマーを合成した。

[0153]



【化47】

反応式 9

[0154]

塩化チオニル30mlに9,9ージへキシルー2,7ージヒドロキシカルボニルフルオレン(反応式9における化合物(f))2.25gを加え、この溶液を攪拌しながら100℃で2時間還流した。放冷後、濾過し、固形分を乾燥させた。さらに、この固形分をTHF30mlに溶解させ、80℃で50分間蒸留し、放冷後、濾過し、固形分を乾燥させ、酸クロライド(反応式9における化合物(g))2.0gを得た。

[0155]

次に、ピリジン0.22gにヒドラジン5.5gを加えた溶液を氷冷しながら、さらに、その溶液に、THF20mlに前記酸クロライド0.5gを加えた溶液を滴下した。その後、75℃で2時間加熱し、放冷後、濾過し、固形分をDM



AC300mlに溶解させ、さらに、これに硫酸ナトリウム50gを加えた。

[0156]

次に、これを濾過し、90 \mathbb{C} \mathbb{C}

[0157]

次に、THF15m1 にピリジン0.14gと前記化合物(h)0.35g とを加えた溶液を氷冷しながら、さらに、その溶液に、THF15m1に前記酸 クロライド(化合物(g))0.36gを加えた溶液を滴下し、80で1時間 加熱した。氷冷後、濾過し、固形分を乾燥させ、0.84gの化合物を得た。

[0158]

この化合物は、図16に示されるNMRチャート及び図17示されるIRチャートにより、式(d6)で示される繰り返し単位を有するポリマーであると、同定された。

[0159]

次に、ポリリン酸22gに前記ポリマー(d6)0.21gを加え、120℃で13.5時間加熱し、氷冷し、濾過した後、15%水酸化ナトリウムを加えて中和し、濾過し、固形分を乾燥させ、ベージュ色の粉末であるポリマー(e6)0.88gを得た。

[0160]

【発明の効果】

この発明によると、フィルム又はシートに容易に成形することができ、発光素 子に容易に組み込むことができる発光性ポリマー及びそのような発光性ポリマー を用いて容易に製造することができる発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、この発明に係わる一例としての発光素子を示す説明図である。

【図2】

図2は、この発明に係わる他の例としての発光素子を示す説明図である。

【図3】



図3は、この発明に係わるその他の例としての発光素子を示す図面である。

【図4】

図4は、この発明に係わるその他の例としての発光素子を示す図面である。

【図5】

図5は、実施例1において合成された化合物(a)のNMRチャートである。

[図6]

図6は、実施例1において合成された化合物(b)のNMRチャートである。

【図7】

図7は、実施例1において合成された化合物(b)のIRチャートである。

【図8】

図8は、実施例1において合成された化合物(c)のNMRチャートである。

【図9】

図9は、実施例1において合成された化合物(c)のIRチャートである。

【図10】

図10は、実施例1において合成されたポリマー(e)のNMRチャートである。

【図11】

図11は、実施例2において合成されたポリマー (d1)のIRチャートである。

【図12】

図12は、実施例2において合成されたポリマー (e 1) の I R チャートである。

【図13】

図13は、実施例4において合成された化合物(d3)のIRチャートである

【図14】

図14は、実施例4において合成された化合物(d3)のNMRチャートである。

【図15】



図15は、実施例4において合成されたポリマー (e3) のIRチャートである。

【図16】

図16は、実施例5において合成された化合物 (d6)のNMRチャートである。

【図17】

図17は、実施5において合成された化合物 (d6)のIRチャートである。 【符号の説明】

A, B, C···発光素子、

1・・・基板、

2・・・透明電極、

3, 3 a, 3 b · · · 発光層、

4・・・電極層、

5・・・ホール輸送層、

6・・・電子輸送層、

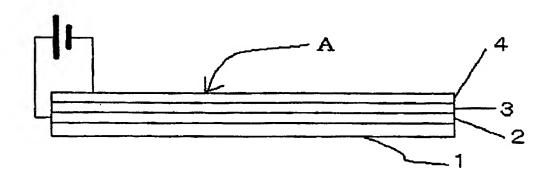
8・・・電子輸送層



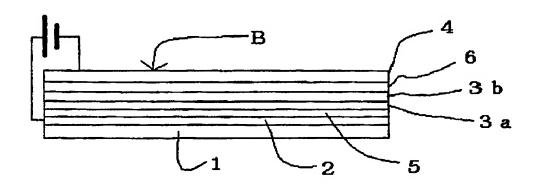


図面

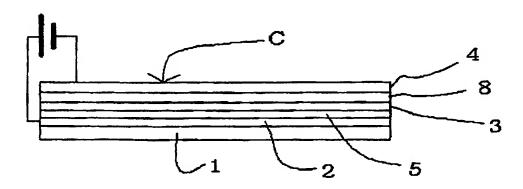
[図1]



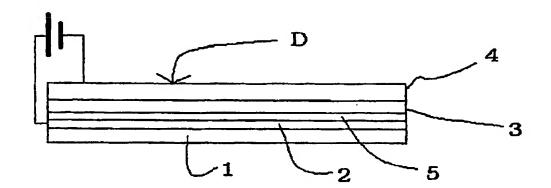
【図2】



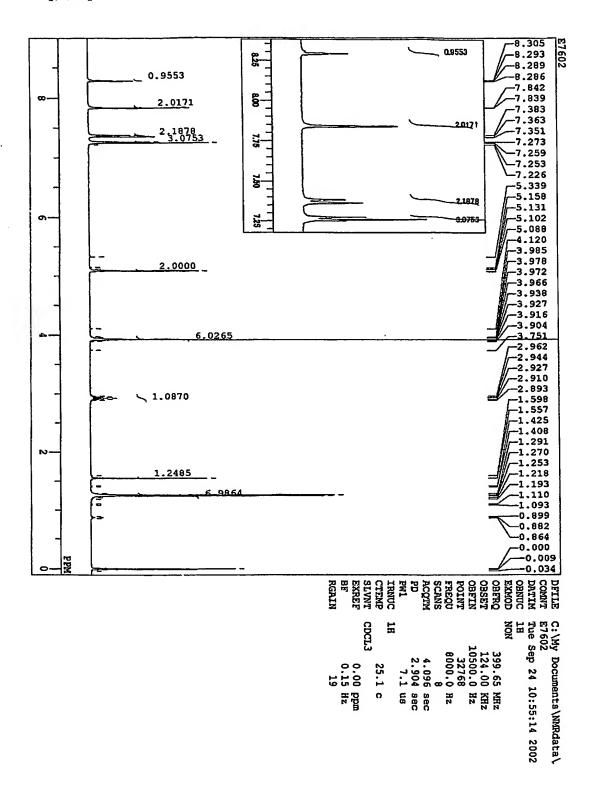
【図3】





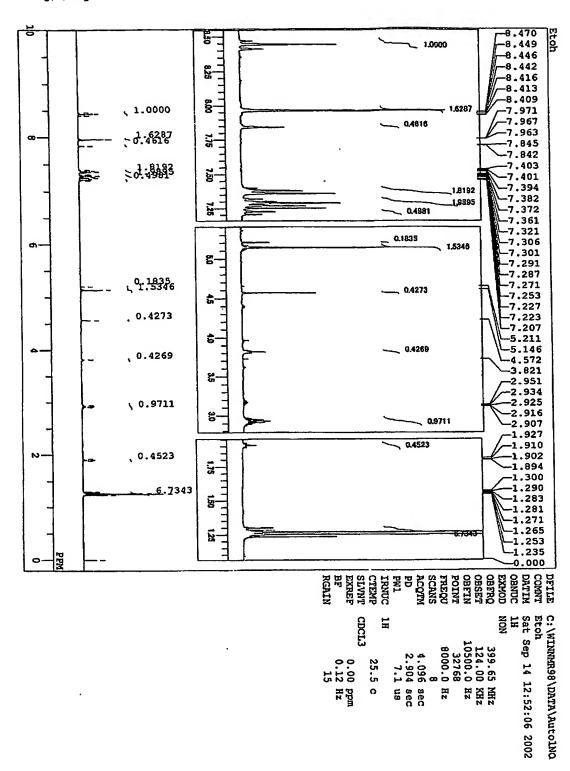






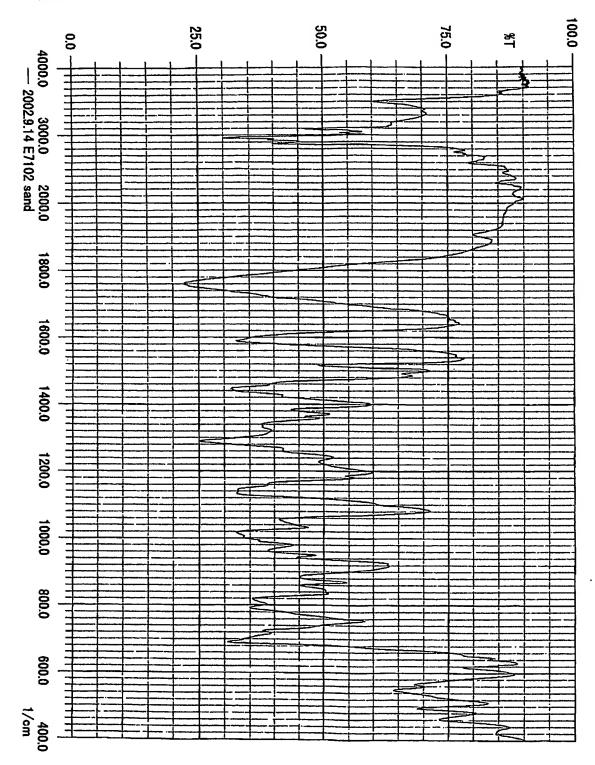


【図6】



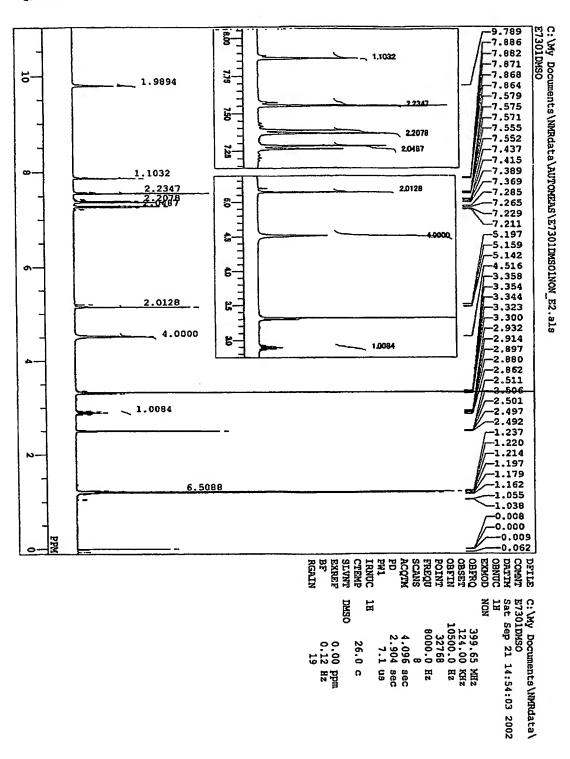






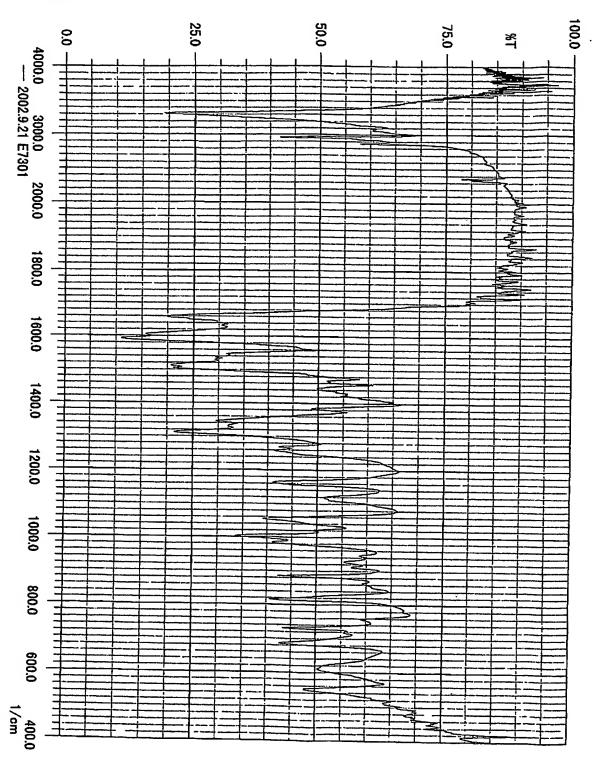


[図8]



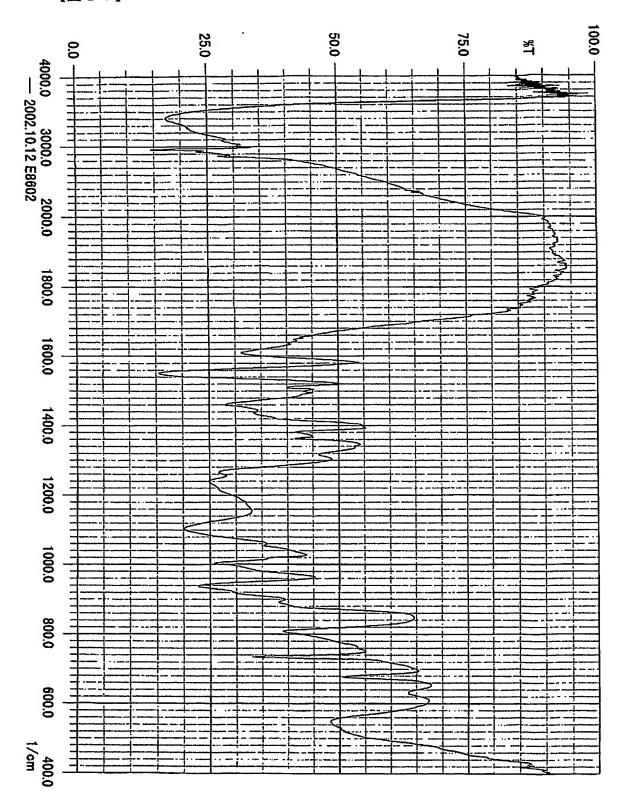






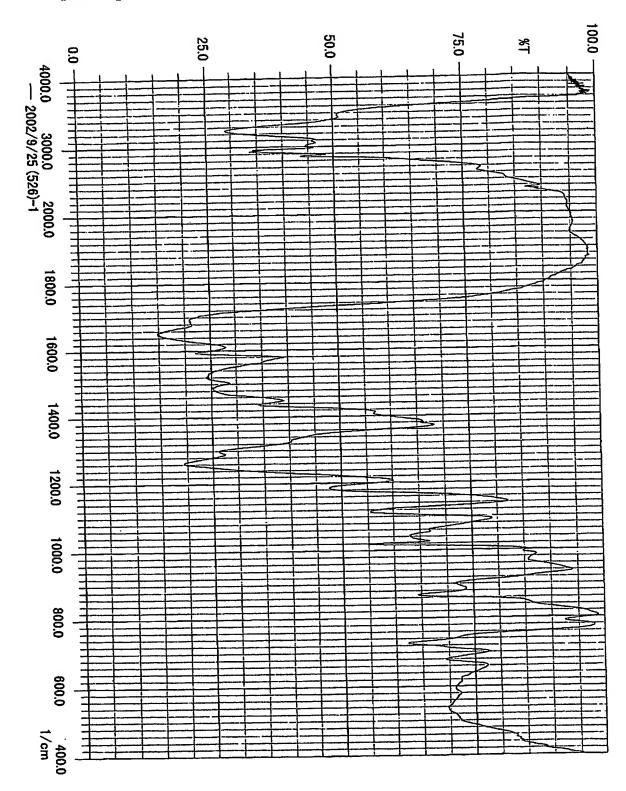


【図10】



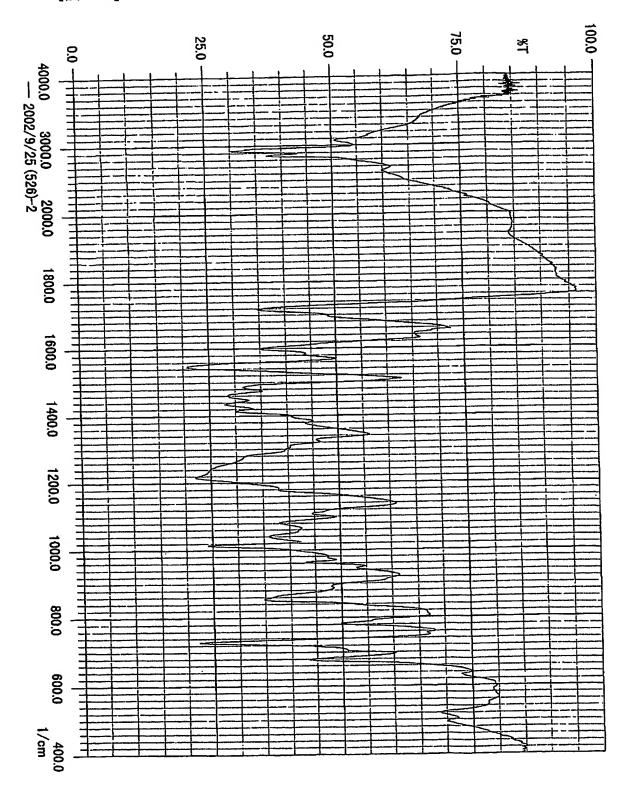






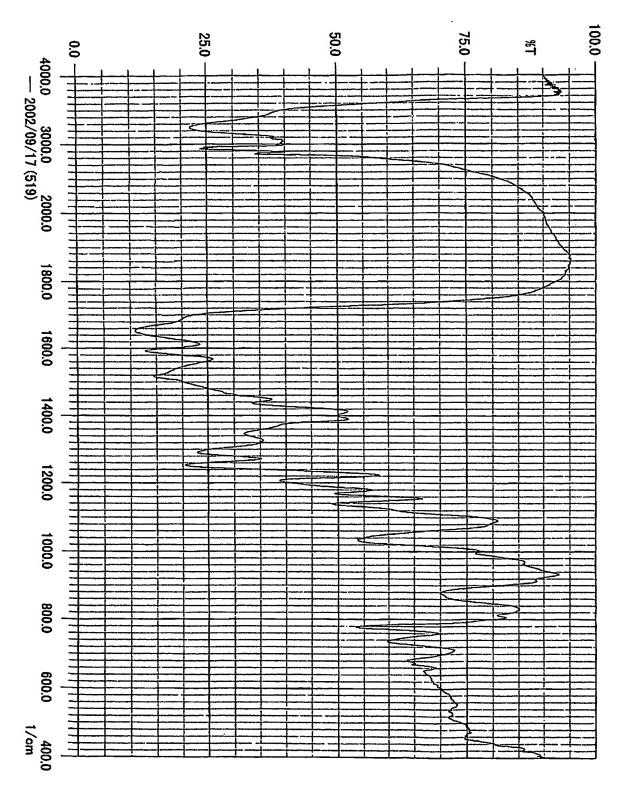


【図12】

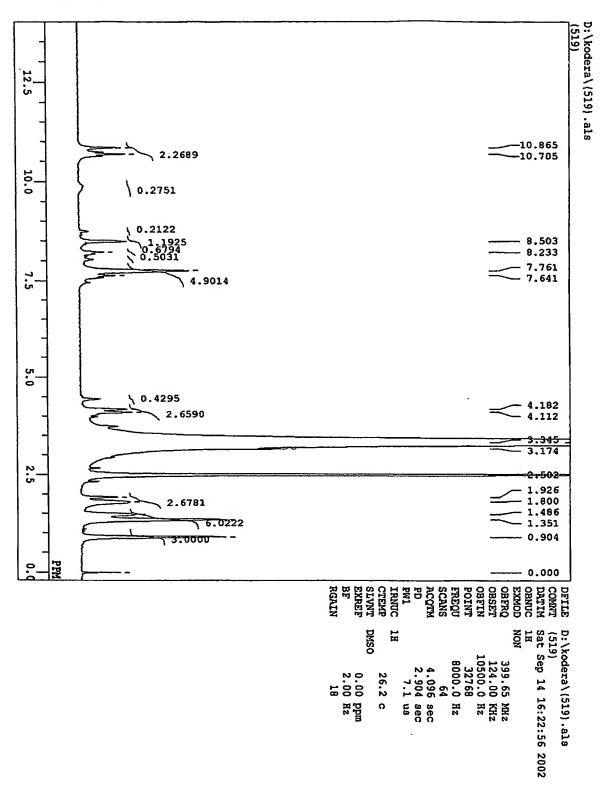






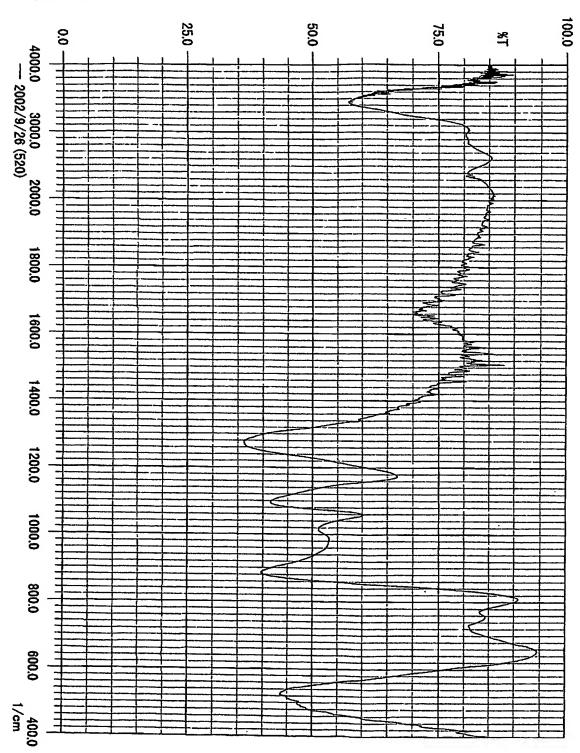






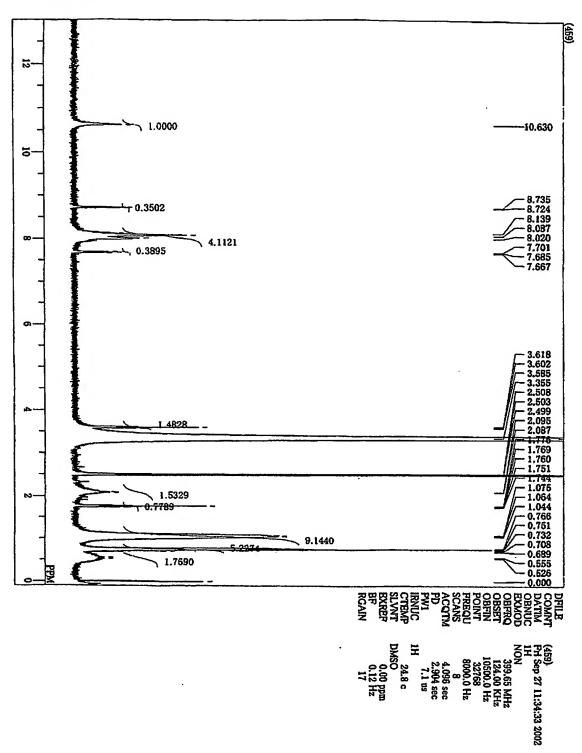






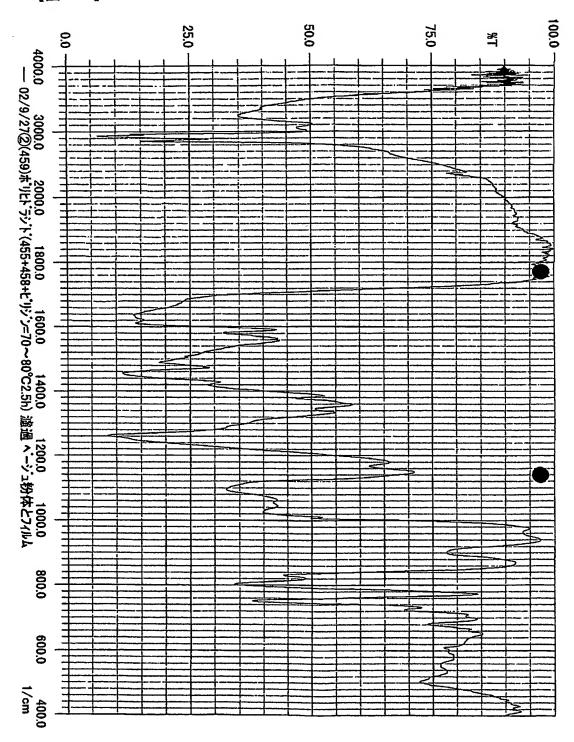














【書類名】

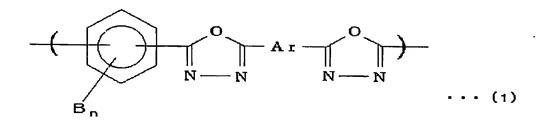
要約書

【要約】

【課題】 フィルム又はシートに容易に成形することができ、発光素子に容易に 組み込むことができる発光性ポリマー及びそのような発光性ポリマーを用いて容 易に製造することができる発光素子を提供すること

【解決手段】 式(1)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする発光性ポリマー及びこれを用いた発光素子。

【化1】

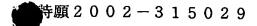


(但し、式(1)において、Arは、式(2)~式(5)で示される基である。 Bは、 $-Y-Ar^1$ 、-Y-R又は水素原子を示す。また、Yは単結合又は-O -を示す。 Ar^1 は、式(6)で示される基である。Rはアルキル基である。R 個のBは同一であっても相違していてもよい。式(2)~式(5)で示される基におけるBが水素原子のときには式(1)における複数のBの少なくとも1つのBは $-Y-Ar^1$ 又は-Y-Rであり、式(1)におけるベンゼン核に結合するBが水素原子であるときには式(2)~式(5)で示される基における複数のBの少なくとも1つのBは $-Y-Ar^1$ 又は-Y-Rである。nは1~4の整数を示す。)

【選択図】

図 1





ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-315029

受付番号

50201634797

書類名

特許願

担当官

第四担当上席

0093

作成日

平成14年10月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年10月29日



特願2002-315029

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000108546]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月16日 新規登録

住所

東京都港区高輪2丁目21番44号

氏 名 タイホー工業株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.